

CURABLE RESIN COMPOSITION AND COATING MATERIAL CONTAINING THE SAME

Patent number: JP10101765
Publication date: 1998-04-21
Inventor: YOSHIKAWA HISANAGA; OOISHI KASAKU;
MATSUMURA KOUZABUROU; WATANABE KENICHI
Applicant: NIPPON GRAVURE KOGYO KK; CHISSO CORP
Classification:
- **international:** C08G18/61; C09D175/04
- **european:**
Application number: JP19960278771 19960930
Priority number(s): JP19960278771 19960930

[Report a data error here](#)

Abstract of JP10101765

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a curable resin compsn. which is excellent in storage stability and resistances to staining and solvents and is useful for a coating material, etc. **SOLUTION:** This compsn. comprises a silicone-modified vinyl polymer having a vinyl polymer chain as the main chain and polysiloxane, hydrolyzable silyl, hydroxyl, and carboxyl groups at the side chains, at least one 1-6C hydroxylic solvent (e.g. isopropyl alcohol), and an isocyanate compd. The mol.wt. of the silicone-modified vinyl polymer is pref. 5,000-150,000.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-101765

(43)公開日 平成10年(1998) 4月21日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 G 18/61

C 0 8 G 18/61

C 0 9 D 175/04

C 0 9 D 175/04

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平8-278771

(22)出願日 平成 8 年(1996) 9 月30日

(71)出願人 596113362

日本グラビヤ工業株式会社

神奈川県横浜市中区大川 5 番 1 号

(71)出願人 000002071

チッソ株式会社

大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 6 番32号

(72)発明者 吉川 久長

静岡県袋井市新池845-11

(72)発明者 大石 佳作

静岡県袋井市新池845-11

(72)発明者 松村 功三郎

熊本県水俣市陣内 2 丁目 9 番15号

(74)代理人 弁理士 高畑 靖世

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 硬化性樹脂組成物、及び同組成物を含む塗料

(57)【要約】

【課題】 耐汚染性、耐溶剤性、保存安定性に優れ、コーティング剤等に有用な硬化性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 主鎖がビニル系重合体であると共に側鎖にポリシロキサン基と加水分解性シリル基と水酸基とカルボン酸基とを有するシリコーン変性ビニル系重合体と、イソプロピルアルコール等の炭素数1～6の水酸基含有溶剤の少なくとも1種と、およびイソシアネート化合物とで硬化性樹脂組成物を構成する。シリコーン変性ビニル系重合体の重量平均分子量は5000～150000が好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 主鎖がビニル系重合体であると共に側鎖にポリシロキサン基と加水分解性シリル基と水酸基とカルボン酸基とを有するシリコン変性ビニル系重合体と、炭素数1～6の水酸基含有溶剤の少なくとも1種と、およびイソシアネート化合物とからなることを特徴とする硬化性樹脂組成物。

【請求項2】 シリコン変性ビニル系重合体の重量平均分子量が5000～150000である請求項1に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項3】 シリコン変性ビニル系重合体が炭素数1～6の水酸基含有溶剤の少なくとも1種を含む溶剤中で重合して製造されたものである請求項1又は2に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項4】 水酸基含有溶剤がイソプロピルアルコールである請求項3に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項5】 シリコン変性ビニル系重合体の水酸基とポリイソシアネート化合物のNCO基の比率が1/0.2～1/1.5である請求項1乃至4のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項6】 請求項1乃至5のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物の塗料用硬化性樹脂組成物としての使用。

【請求項7】 請求項1乃至5のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を含む塗料。

【請求項8】 請求項1乃至5のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を含む金属被覆用硬化性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、硬化性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、シリコン変性ビニル系重合体と、イソシアネート化合物と、水酸基含有溶剤とを主成分とする、耐汚染性および耐溶剤性に優れた硬化性樹脂組成物に関するものであり、この硬化性樹脂組成物は塗料、コーティング剤、非粘着剤、表面処理剤、シーリング材などに有用である。

【0002】

【従来の技術】 従来より、主鎖がビニル系重合体で側鎖にポリシロキサン基、加水分解性シリル基、水酸基、およびカルボン酸基を有する重合体が知られている（特開昭61-78806）。また、加水分解性シリル基含有ビニル系単量体と水酸基、カルボン酸基、アミノ基等の活性水素を有するビニル系単量体を共重合する場合、重合度のコントロールが出来ず、高重合物が生成する問題があること、およびその重合物は保存安定性に劣るという問題点があることが知られている（特開昭57-55953）。

【0003】 更に、加水分解性シリル基を有する重合物を水分により硬化させる際に、有機金属化合物を硬化触媒として使用することは公知である（特開昭57-55954）が、有機金属化合物を用いてシリコン変性ビ

ニル系重合体を硬化させる場合、得られる硬化物の耐汚染性能および耐溶剤性能が不十分であるという問題点がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者らは上記問題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、シリコン変性ビニル系重合体を重合により製造する際に炭素数が1～6の溶剤であって、且つ水酸基を有する溶剤を使用すると、重合時の重合コントロールを容易にし、更に製造したシリコン変性ビニル系重合体の保存安定性が高まることを知得した。従来、水酸基含有溶剤はイソシアネート化合物の硬化不良物質として知られており、水酸基を側鎖に持つシリコン変性ビニル系重合体も同様の性質を示すものと考えられる。ところが、驚くことに本シリコン変性ビニル系重合体とイソシアネート化合物と炭素数1～6の水酸基含有溶剤とからなる硬化性樹脂組成物は硬化不良を起こさず、しかも従来より知られている有機金属化合物を用いた加水分解性シリル基架橋によるものよりも硬化が進むために、耐汚染性および耐溶剤性が格段に向上することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】 従って、本発明の目的とするところは、シリコン変性ビニル系重合体を用いてなる、耐汚染性、耐溶剤性に優れ、取扱容易な硬化性樹脂組成物、及び同硬化性樹脂組成物を含む塗料等を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために本発明は、主鎖がビニル系重合体であると共に側鎖にポリシロキサン基と加水分解性シリル基と水酸基とカルボン酸基とを有するシリコン変性ビニル系重合体と、炭素数1～6の水酸基含有溶剤の少なくとも1種と、およびイソシアネート化合物とからなることを特徴とする硬化性樹脂組成物を提案するもので、シリコン変性ビニル系重合体の重量平均分子量が5000～150000であること、シリコン変性ビニル系重合体が炭素数1～6の水酸基含有溶剤の少なくとも1種を含む溶剤中で重合して製造されたものであること、水酸基含有溶剤がイソプロピルアルコールであること、シリコン変性ビニル系重合体の水酸基とポリイソシアネート化合物のNCO基の比率が1/0.2～1/1.5であることを含む。

【0007】 また、本発明は上記硬化性樹脂組成物の塗料用硬化性樹脂組成物としての使用である。

【0008】 更に、本発明は上記硬化性樹脂組成物を含む塗料である。

【0009】 また更に、本発明は上記硬化性樹脂組成物を含む金属被覆用硬化性樹脂組成物である。

【0010】

【発明の実施の形態】 以下、本発明を詳細に説明する。

【0011】 本発明硬化性樹脂組成物の特徴は、主鎖が

ビニル系重合体で側鎖にポリシロキサン基、加水分解性シリル基、水酸基およびカルボン酸基を有するシリコン変性ビニル系重合体を、イソシアネート化合物の硬化不良の原因物質である水酸基含有溶剤の存在下に、イソシアネート化合物を用いて硬化させることにある。

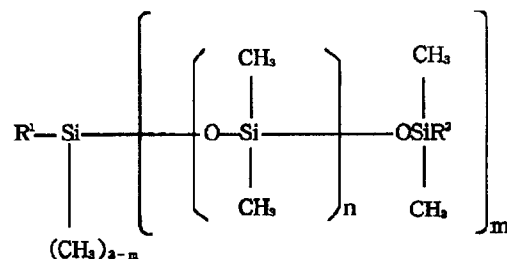
【0012】主鎖がビニル系重合体で側鎖にポリシロキサン基、加水分解性シリル基、水酸基およびカルボン酸基を有するシリコン変性ビニル系重合体は、(1) ビニル基含有ポリシロキサン、(2) ビニル基含有シラン

化合物、(3) 水酸基を含有するビニル化合物、(4) カルボン酸を含有するビニル化合物、及び(5) その他の重合性ビニル化合物の5種類の単量体を重合させること等により得られる。

【0013】(1)のビニル基含有ポリシロキサンとしては、下記一般式(a)

【0014】

【化1】

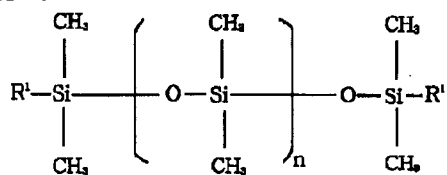


..... (a)

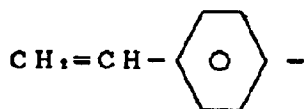
で表される片末端ビニル基含有ジメチルポリシロキサン、または側鎖のメチル基がフェニル基に一部置換された片末端ビニル基含有ポリシロキサン、または下記一般式、

【0015】

【化2】



CH₃



等が挙げられ、R²は炭素数1~6のアルキル基、mは1~3の整数、nは0~1500の整数である。

..... (b)

で表される両末端ビニル基含有ジメチルポリシロキサン、またはメチル基がフェニル基に一部置換された両末端ビニル基含有ポリシロキサンが挙げられる。

【0016】ここで、R¹の具体的な基としては

【0017】

【化3】

【0018】ビニル基含有ポリシロキサンの具体例としては片末端もしくは両末端ビニルジメチルポリシロキサ

ン、片末端もしくは両末端メタクリロキシプロピルジメチルポリシロキサン、メタクリル酸トリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピル等が挙げられる。

【0019】これらのビニル含有ポリシロキサンの粘度範囲は $3 \sim 1000$ ($10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$) 程度が好ましい。重量平均分子量は $200 \sim 100000$ の範囲にあることが好ましい。

【0020】ビニル基含有ポリシロキサンの使用割合は重合に使用する全単量体の $0.1 \sim 20$ 重量%が好ましく、またビニル基含有ポリシロキサンを2種以上併用して使用しても良い。ビニル系重合体の側鎖にポリシロキサン鎖を組み込むことにより、すべり性、はっ水性、離型性、柔軟性等を付与することができる。

【0021】(2)のビニル基含有シラン化合物としては、ケイ素原子に直結したビニル基と、更にケイ素原子に直結した加水分解性の官能基を1乃至3個有する化合物である。官能基としては、特に限定されないが、炭素数1から4のアルコキシ基、またはアセトキシ基が使用し易く、且つ好ましい結果が得られる。

【0022】このような加水分解性シリル基を含むビニル基含有シラン化合物の具体例としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、メチルビニルジメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリアセトキシシラン、スチリルトリメトキシシラン、スチリルメチルジメトキシシラン、スチリルエチルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0023】シリコーン変性ビニル系重合体の側鎖に導入された加水分解性のシリル基は、空気中の水分により加水分解を受け、活性なシラノール基となり、そのシラノール基がシラノール基同士および/またはアルコキシシリル基と縮合反応をするために樹脂の架橋成分として利用できる。また、この架橋反応で生成するシロキサン結合は結合エネルギーが高いため、耐候性に優れている。一方、アルコキシシリル基は無機物表面の水酸化物あるいは吸着水とカップリング反応をするので、更に密着性が向上する等の利点もある。

【0024】上記のシラン化合物は、少なくとも1種以上を使用することができ、使用割合は、全単量体の $1 \sim 25$ 重量%が好ましい。 1 重量%未満では、得られる硬化性樹脂の無機物に対する密着性および耐候性に劣る傾向にある。使用割合が、 30 重量%を越えると、得られ

るシリコーン変性ビニル系重合体の保存安定性が低下する傾向にある。

【0025】(3)の水酸基を含有するビニル化合物としては、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシブチル、メタクリル酸ポリエチレングリコール、メタクリル酸グリセロール等の水酸基含有のメタクリル酸エステル類、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシブチル、アクリル酸ポリプロピレングリコール、アクリル酸2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル等のアクリル酸エステル類、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテル等のビニルエーテル類などが挙げられる。

【0026】これらの水酸基含有ビニル化合物は、少なくとも1種以上が使用され、使用割合は全単量体の $5 \sim 30$ 重量%が好ましい。ビニル系重合体の側鎖に組み込まれた水酸基により、イソシアネート化合物等の硬化剤によって架橋硬化が可能となる。

【0027】(4)のカルボン酸を含有するビニル化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸及び酸無水物である無水マレイン酸などを挙げることができる。カルボン酸基含有ビニル化合物系の単量体を添加、重合することにより、得られる硬化性樹脂の付着性及び他樹脂をブレンドする際の相溶性、顔料などの無機フィラーの分散性の向上を図ることができる。また、ビニル系単量体の中でも、エポキシ基を含有するビニル単量体を使用した場合に、この官能基と加熱することにより熱架橋させることもできる。このカルボン酸基含有ビニル系単量体の使用割合は、全単量体の $0.1 \sim 5$ 重量%が好ましい。

【0028】(5)の、その他の重合性ビニル化合物としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n -ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルのようなアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 n -ブチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリルのようなメタクリル酸エステル類及びスチレン、 α -メチルスチレン、クロロメチルスチレンのようなスチレン類、メチルビニルエーテル、 n -ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルのようなビニルエーテル類、酢酸ビニル、安息香酸ビニルのようなビニルエステル類、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、フルオロアルキルトリフルオロエチレンのようなフルオロオレフィン類、エチレン、プロピレン、塩化ビニルのようなオレフィン類などが挙げられる。これらの単量体は、単独で使用することもできるが、2種以上を組み合わせ使用することが好ましい。

【0029】使用割合は、全単量体の $20 \sim 90$ 重量%

が好ましいが、特に50～80重量%が好ましい。

【0030】上記(1)～(5)の単量体を重合してシリコーン変性ビニル系重合体を製造する際の重合反応においては、重合時に高重合物の発生を抑制するため、及び得られた重合体の保存安定性を向上させるために、炭素数1～6の水酸基含有溶剤の少なくとも一種を必須成分として共存させるものである。

【0031】重合の際の上記水酸基含有溶剤の使用量は、全単量体重量に対して0.2～2倍量とすることが望ましい。

【0032】水酸基含有溶剤としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、イソプロパノール、1-ブタノール、イソブタノール、2-ブタノール、2-メチル-2-プロパノール、1-ペンタノール、3-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、1-ヘキサノール、シクロヘキサノールのような炭素数1～6のアルキルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルのようなエーテルアルコールなどが挙げられる。

【0033】これらの水酸基含有溶剤の1種または2種以上を組み合わせた水酸基含有溶剤だけで重合をすることもできるが、さらに反応溶剤として、トルエン、キシレン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサンのような炭化水素類、酢酸エチル、酢酸ブチルのような酢酸エステル類、セロソルブアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートのようなエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン、メチルイソブチルケトン、ジアセトンアルコールのようなケトン類を水酸基含有溶剤と併用して重合することもできる。

【0034】上記単量体を用いてシリコーン変性ビニル系重合体を製造する重合方法としては、溶液重合が好ましい。即ち、攪拌装置、還流冷却器、温度計等を備えた反応容器に、上記溶剤を仕込んでおき、好ましくは50～150℃の温度で上記単量体各種を混合したものと、重合開始剤とをそれぞれの滴下槽から反応容器に徐々に滴下し反応させる。滴下時間は2～6時間程度が実用上好ましい。滴下終了後、未反応の単量体を重合させるために、滴下時と同温度もしくは反応温度を上げて数時間加熱を続けても良く、さらに重合開始剤を追加補充してもよい。

【0035】重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキサイド、*m*-ブチルパーオキシオクトエート、*m*-ブチルパーオキシベンゾエートのような有機過酸化物やアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリルのようなアゾ化合物が好適に使用できる。添加量等は公知の方法が適宜参照できる。

【0036】得られるシリコーン変性ビニル系重合体の重合度は、重量平均分子量で5000ないし15000とする事が好ましい。重合度は、ラジカル発生剤の種類及び使用量、重合温度、及び連鎖移動剤の使用によって調節することができる。連鎖移動剤としては、*n*-ドデシルメルカプタン、*m*-ドデシルメルカプタン、及び γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等が好適に使用できる。重量平均分子量が5000未満の場合は、未重合の単量体が残存し易く、好ましくない。一方、重量平均分子量が15000を越える場合には、得られる硬化性樹脂組成物は、その塗布時に糸引き等の欠陥を生じることが多い。

【0037】以上のようにして本硬化性樹脂組成物に使用するシリコーン変性ビニル系重合体を得ることができる。

【0038】次に、本発明の硬化性樹脂組成物に使用される硬化剤成分であるイソシアネート化合物について説明する。

【0039】イソシアネート化合物の具体例としては、脂肪族系のキシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートもしくはこれらの多価アルコール付加タイプ、ビュレットタイプ、トリマータイプ、芳香族系のトリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートのようなポリイソシアネート化合物、およびブロックイソシアネート化合物等が挙げられる。ポリイソシアネート化合物の代表的な市販品としては、武田薬品工業(株)製の「タケネートD-110N、D-140N、D-160N、D-165N90CX、D-170N、D-180N、D-102、D-202」、日本ポリウレタン工業(株)製の「コロネートEH、HL、L」等が挙げられる。ブロックイソシアネート化合物の市販品としては、武田薬品工業(株)製の「タケネートB-815N、B-820NSU、B-842N、B-846N、B-870N」、日本ポリウレタン工業(株)製の「コロネート2507、2515」等が挙げられる。

【0040】これらはそれぞれ単独で使用する事ができるが、2種以上併用して使用することもできる。また、水酸基含有溶剤を除く有機溶剤を用いて、適正な粘度になるように希釈して使用することもできる。これらのイソシアネート化合物をシリコーン変性ビニル系重合体の側鎖の水酸基と反応させ、架橋硬化させる。

【0041】シリコーン変性ビニル系重合体とイソシアネート化合物の使用割合は、OH基/NC O基の比率で表すことができ、それぞれの使用量はシリコーン変性ビニル系重合体の水酸基価とイソシアネート化合物のNC O含量とから公知慣用の方法で計算により算出できる。たとえば、OH/NC O=1の時のシリコーン変性ビニル系重合体100gに対するイソシアネート化合物の必要量は、OH価/NC O含量 $\times 7.49$ で表される。本

発明の硬化性樹脂組成物においては、シリコン変性ビニル系重合体とイソシアネート化合物との配合量は $\text{OH}/\text{NCO}=1/0.1 \sim 1/2.0$ とすることが好ましい。

【0042】イソシアネート化合物の一種であるポリイソシアネート化合物を使用する場合は、 OH/NCO 比は $0.2 \sim 1.5$ の範囲で配合した方が好ましい結果となる。 OH/NCO 比が 0.2 未満では得られる硬化物の耐汚染性、耐溶剤性が劣っており、 1.5 を超える場合は耐衝撃性等の加工性が劣ることになる。

【0043】なお、シリコン変性ビニル系重合体の硬化剤としてイソシアネート化合物のかわりにメチルエーテル化メラミン、ブチルエーテル化メラミン等のアルコール類でエーテル化したメラミン化合物も使用できるが、耐酸性、耐候性がイソシアネート硬化品より劣ることが多く、この面から好ましくない。

【0044】本発明の硬化性樹脂組成物に配合する炭素数 $1 \sim 6$ の水酸基含有溶剤は、前記シリコン変性ビニル系重合体を重合反応により製造するときに用いたものと同様のアルコールが用いられる。ビニル系重合体を重合反応により製造する際に用いる水酸基含有溶剤の使用量が充分の量の場合はあらためて配合する必要がないが、不十分の場合には必要量を硬化性樹脂の製造時に配合すれば良い。

【0045】硬化性樹脂組成物中の炭素数 $1 \sim 6$ の水酸基含有溶剤の合計配合量はシリコン変性ビニル系重合体 100 重量部に対し $20 \sim 500$ 重量部とすることが反応性、及び保存性の点で好ましいものである。

【0046】本発明の硬化性樹脂組成物は上記のシリコン変性ビニル系重合体と、イソシアネート化合物と、水酸基含有溶剤とを上記の比率で混合することにより製造するものである。混合方法は公知の方法により、特に制限はない。

【0047】上記硬化性樹脂組成物は、必要に応じて、または目的に応じてさらに他の溶剤を添加してもよい。重合時に使用する溶剤でさらに希釈してもよい。特に高温で焼き付け硬化させる場合においては、高沸点の溶剤を添加してもよい。高沸点の溶剤を添加することにより、硬化後の塗膜のレベリング性を向上できることが多い。このような高沸点溶剤としては、ブチルカルビトール、カルビトールアセテート、アミルアセテート、ソルベッソ 100 、ソルベッソ 150 、スワゾール 1000 、スワゾール 1500 、スワゾール 1800 、イソホロン、ミネラルスピリットが挙げられる。その他添加可能な添加剤としては、分散剤、消泡剤、増粘剤、沈降防止剤、たれ防止剤、レベリング剤、艶消し剤、擦り傷防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、抗菌剤等が挙げられる。それぞれの用途により、使い分けすることが好ましい。

【0048】本発明の硬化性樹脂組成物には必要に応じて

てさらに顔料を添加しても良い。顔料としては、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、シリカ、アルミナ、クレイ、タルク、カオリン、アエロジルのような体質顔料、酸化チタン、酸化鉄、カーボンブラック、酸化カドミウム、黄鉛、オーカー、アルミ鱗片、透明酸化鉄のような無機顔料、及びアゾ系、アゾレーキ系、フタロシアニン系、イソインドリノン系、キナクリドン系、ジオキサジンバイオレット、ペリノン・ペリレン系のような有機顔料が挙げられる。このような有機顔料は、シリコン変性ビニル系重合体に直接分散してもよいが、あらかじめ他の有機系樹脂、たとえばアクリル樹脂、ポリエステル樹脂またはセルロースアセテートブチレートなどを使用してそのマスターバッチにより顔料分散したものとブレンドしてもよい。顔料の使用量は、シリコン変性ビニル系重合体に使用する固形分 100 重量部に対して $0.01 \sim 100$ 重量部が望ましい。これらの顔料は、塗布される基材の装飾性を向上すること以外に、塗膜の機械的強度を向上させることもできる。

【0049】本発明の硬化性樹脂組成物に硬化を促進するために硬化触媒を添加してもよい。硬化触媒としては有機金属化合物、アミン化合物および酸性化合物などが挙げられる。

【0050】有機金属化合物の具体例としては、オクチル酸錫、ジ- n -ブチル錫ジオクテート、ジ- n -ブチル錫ジラウレート、ジ- n -オクチル錫ビス(イソオクチルチオグリコレート)、ジ- n -ブチル錫サルファイド、ジ- n -オクチル錫オキサライドのような有機錫化合物、オクテン酸亜鉛、ナフテン酸マグネシウム、もしくはテトライソプロポキシシタタン、テトラ- n -ブトキシシタタン、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルパイロホスフェート)チタネートのような有機チタニウム化合物、アルミニウムイソプロピレート、アルミニウムトリス(アセチルアセトネート)のような有機アルミニウム化合物等が挙げられる。

【0051】アミン化合物としてはトリエチルアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ジメチルアミノエタノール、イソホロンジアミン等が挙げられる。酸性化合物としてはパラトルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、フタル酸、無水フタル酸、燐酸、モノアルキル燐酸、ジアルキル燐酸またはそれらの有機アミンブロック化合物が挙げられる。

【0052】これらの硬化触媒は必要に応じて1種または2種以上併用して使用することができる。使用量は、シリコン変性ビニル系重合体の固形分 100 重量部に対して $0.001 \sim 5$ 重量部が好ましい。添加量が、 0.001 重量部未満では硬化促進の効果が少なく、 5 重量部を超えると硬化時に発生する硬化歪が大きくなって付着性、加工性が低下する傾向にある。

【0053】本発明の硬化性樹脂組成物、またはその構

成分であるシリコン変性ビニル系重合体およびイソシアネート化合物それぞれに脱水剤として加水分解性のエステルを添加することができる。加水分解性のエステルを添加することで、系中の水分を除去でき、保存安定性を一層向上させることができる。この場合の加水分解性のエステルとしては、ジメトキシメタン、1, 1-ジメトキシエタン、1, 1-ジメトキシプロパン、1, 1-ジメトキシブタン、1, 1-ジメトキシシクロヘキサン、オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル、オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチル、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、メチルシリケート、エチルシリケートが挙げられる。

【0054】加水分解性エステルの使用量は、シリコン変性ビニル系重合体およびポリイソシアネートそれぞれ100重量部に対して、0.1～50重量部が好ましい。

【0055】以上のようにして、本発明に係わる硬化性樹脂組成物が得られる。本発明の硬化性樹脂組成物を塗布にする際には、ロールコーター法、ブレードコーター法、グラビアコーター法、ビートコーター法、カーテンフローコーター法、浸漬塗布法、及びスプレー塗布法のいずれも可能である。また、硬化性樹脂組成物の硬化に際しては、常温～300℃の任意の温度で硬化できるが、60～250℃の温度で5秒～60分加熱硬化することが好ましい。加熱硬化の場合は、加熱温度が高い程加熱時間は短くでき、硬化触媒を併用することでさらに短縮でき得る。

【0056】本発明の硬化性樹脂組成物の塗膜の厚みとしては、0.5～50 μ mが好ましい。たとえば、本発明の硬化性組成物を金属に塗布した場合、0.5 μ m以下では、塗板に干渉縞が発生することが多く、外観上好ましくない。逆に50 μ mを越えると、塗材を加工する際に、塗膜に割れ及び剥がれが、発生し易くなり、好ましくない。

【0057】本発明に係わる硬化性樹脂組成物の被塗物としては、金属、無機物、有機物、および複合材料が挙げられる。金属としては、ステンレス、アルミニウム、ブリキ、トタン、軟鋼板、銅、真鍮、各種メッキ鋼板およびチタン等が挙げられる。化成処理、アルマイト処理などの表面処理を施した基材でも好適に使用できる。無機物としては、ガラス、モルタル、スレート、コンクリート及び瓦等が挙げられる。有機物としては、表面処理したポリプロピレン、ポリエチレン、アクリル、ポリカーボネート、ポリスチレン、PET、ナイロン、ポリエステル、ゴム、及びエラストマーのようなプラスチック成形品およびこれらをフィルム状に加工した製品などが

挙げられる。複合材としてはFRP、FRTP、積層板および金属と有機物を圧着したサンドイッチ材などが挙げられる。

【0058】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に且つ詳細に説明するが、本発明は実施例により限定されるものではない。尚、実施例中の部はいずれも重量部を表すものである。

【0059】シリコン変性ビニル系重合体の合成

(合成例1) 攪拌装置、還流冷却器、温度計、窒素ガス導入管を取り付けたフラスコに、イソプロピルアルコール100部を仕込み、70℃に加熱した。攪拌、窒素雰囲気下でメタクリル酸メチル40部、メタクリル酸n-ブチル20部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル18部、アクリル酸n-ブチル8部、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン12部、片末端メタクリロキシプロピルジメチルポリシロキサン(重量平均分子量5500)1部、メタクリル酸1部及びアゾビスイソブチロニトリル1部の混合液を4時間かけて滴下した。さらにアゾビスイソブチロニトリル1部を酢酸エチル20部に溶かして添加して同温度で4時間反応を続け、高重合物のない重量平均分子量53000のシリコン変性ビニル系重合体を得た。

【0060】この重合体溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテル200部と酢酸エチル80部を加えて固形分濃度20%になるように調製した(水酸基価16mg/g)。

【0061】(合成例2) 攪拌装置、還流冷却器、温度計、窒素ガス導入管を取り付けたフラスコに、イソプロピルアルコール100部を仕込み、70℃に加熱した。攪拌、窒素雰囲気下でメタクリル酸メチル40部、メタクリル酸n-ブチル24部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル18部、アクリル酸n-ブチル10部、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン6部、片末端メタクリロキシプロピルジメチルポリシロキサン(重量平均分子量5500)1部、メタクリル酸1部、及びアゾビスイソブチロニトリル1部の混合液を4時間かけて滴下した。さらにアゾビスイソブチロニトリル1部を酢酸エチル20部に溶かして添加し、同温度で4時間反応を続け、高重合物のない重量平均分子量57000のシリコン変性ビニル系重合体を得た。この樹脂溶液にイソプロピルアルコール200部と酢酸エチル80部を加えて固形分濃度20%になるように調製した(水酸基価16mg/g)。

【0062】(合成例3) 攪拌装置、還流冷却器、温度計、窒素ガス導入管を取り付けたフラスコに、イソプロピルアルコール100部を仕込み70℃に加熱した。攪拌、窒素雰囲気下でメタクリル酸メチル40部、メタクリル酸n-ブチル20部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル18部、アクリル酸n-ブチル10部、 γ -メタ

クロキシプロピルトリメトキシシラン6部、メタクリル酸トリシ（トリメチルシロキシ）シリプロピル3部、片末端メタクロキシプロピルジメチルポリシロキサン（重量平均分子量5500）2部、メタクリル酸1部及びアゾビスイソブチロニトリル1部の混合液を4時間かけて滴下した。さらにアゾビスイソブチロニトリル1部を酢酸エチル20部に溶かして添加して同温度で4時間反応を続け、高重合物のない重量平均分子量55000のシリコン変性ビニル系重合体を得た。この樹脂溶液にイソプロピルアルコール200部と酢酸エチル80部を加えて固形分濃度20%になるように調製した（水酸基価16mg/g）。

【0063】（実施例1）合成例1で得られたシリコン変性ビニル系重合体100部に武田薬品工業(株)製のポリイソシアネート化合物（タケネートD-140N）を酢酸エチルでNV60%に調製したもの（NCO含量8.6%）を10部混合し、充分攪拌した。この時のOH/NCO比は1/0.72であった。

【0064】（実施例2）合成例2で得られたシリコン変性ビニル系重合体100部に武田薬品工業(株)製のポリイソシアネート化合物（タケネートD-140N）を酢酸エチルでNV60%に調製したもの（NCO含量8.6%）を10部混合し、充分攪拌した。この時のOH/NCO比は1/0.72であった。

【0065】（実施例3）合成例3で得られたシリコン変性ビニル系重合体100部に武田薬品工業(株)製のポリイソシアネート化合物（タケネートD-140N）を酢酸エチルでNV60%に調製したもの（NCO含量8.6%）を10部混合し、充分攪拌した。この時のOH/NCO比は1/0.72であった。

【0066】（比較例1）合成例2で得られたシリコン変性ビニル系重合体100部に武田薬品工業(株)製のポリイソシアネート化合物（タケネートD-140N）を酢酸エチルでNV60%に調製したもの（NCO含量8.6%）を2部混合し、充分攪拌した。この時のOH/NCO比は1/0.14であった。

【0067】（比較例2）合成例2で得られたシリコー

ン変性ビニル系重合体100部に武田薬品工業(株)製のポリイソシアネート化合物（タケネートD-140N）を酢酸エチルでNV60%に調製したもの（NCO含量8.6%）を22.5部混合し、充分攪拌した。この時のOH/NCO比は1/1.62であった。

【0068】（比較例3）合成例2で得られたシリコン変性ビニル系重合体100部にジブチル錫ジラウレート4%酢酸エチル溶液を1.5部（0.3phr）混合し、充分攪拌した。

【0069】実施例1～3および比較例1～3の硬化性樹脂組成物をアルミ板（JISH4000 A1050P）にバーコートを用いて乾燥膜厚が7μmになるように塗り付け、150℃で30分乾燥した後、下記の評価を実施した。結果をまとめて表1に示す。

【0070】（耐汚染性）油性マジックを用いて塗膜面に印字し、30分経過後にティッシュペーパーで拭き取る。

○：印字跡消失 △：印字跡が僅かに残る ×：印字跡がはっきり残る。

【0071】（耐溶剤性1）キシレンを浸けたフェルトを太平理化学工業(株)製のラビングテスターに取り付け荷重1.2kgで100回塗膜面を往復させ、減少した塗膜の厚みを測定した。膜減りが少ない程耐溶剤性が優れている。

【0072】（耐溶剤性2）メチルエチルケトンに浸けたフェルトを太平理化学工業(株)製のラビングテスターに取り付け荷重1.2kgで20回塗膜面を往復させ、減少した塗膜の厚みを測定した。

【0073】（耐衝撃性）テスター産業(株)製のデュボン式試験器を用いて1/4Rの撃ち型と受け台を取り付け、高さ30cmより300gのおもりを塗膜面に落として変形させた。変形部にセロハンテープを貼り付け素早く剥がし、塗膜剥離の有無を観察した。

○：剥離なし ×：剥離あり

【0074】

【表1】

評価項目	実施例			比較例		
	1	2	3	1	2	3
OH/NCO	1/0.72	1/0.72	1/0.72	1/0.14	1/1.62	
耐汚染性	○	○	○	△	○	×
耐溶剤性 1 (μm)	<1	<1	<1	1	<1	3
耐溶剤性 2 (μm)	<1	<1	<1	6	<1	7
耐衝撃性	○	○	○	○	×	×

【0075】

【発明の効果】本発明の硬化性樹脂組成物は上記の構成としたので、保存安定性に優れたものである。更に、得られる硬化物は従来の有機金属による硬化性組成物に比

べて耐汚染性、耐溶剤性がより優れている。従って、落書き防止または張り紙防止などを初めとして非粘着な硬化物を得るのに有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 渡辺 健一

熊本県水俣市陣内2丁目9番6号